



Veröffentlichungsnummer: **0 629 592 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **94104387.9**

Int. Cl.⁵: **C03C 15/00, C03C 17/23, G02B 5/18, G02B 6/12**

Anmeldetag: **21.03.94**

Priorität: **18.06.93 DE 4320122**
15.11.93 DE 4338969

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.12.94 Patentblatt 94/51

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL

Anmelder: **Schott Glaswerke**
Hattenbergstrasse 10
D-55122 Mainz (DE)

CH DE FR LI NL

Anmelder: **Carl-Zeiss-Stiftung trading as**
SCHOTT GLASWERKE
Hattenbergstrasse 10
D-55122 Mainz (DE)

GB

Erfinder: **Heming, Martin, Dr.**
Huxelweg 2
D-55291 Saulheim (DE)
Erfinder: **Segner, Johannes, Dr.**
Alte Steige 7
D-55442 Stromberg (DE)
Erfinder: **Danielzik, Burkhard, Dr.**
Autunstrasse 23
D-55218 Ingelheim (DE)
Erfinder: **Speit, Burkhard, Dr.**
Pliniusweg 20
D-55126 Mainz (DE)
Erfinder: **Vogt, Helge**
Runtrudstrasse 29
D-55299 Nackenheim (DE)
Erfinder: **Spüengler, Stefan**
Waldstrasse 26
D-55257 Budenheim (DE)

Verfahren zur Herstellung anorganischer diffraktiver Elemente und Verwendung derselben.

Es wird ein Verfahren zur Herstellung anorganischer diffraktiver Elemente, insbesondere aus Glas, durch Ätzen beschrieben, bei welchem ein Substrat mit einer die nicht zu ätzenden Partien abdecken, gegenüber dem Ätzmedium widerstandsfähigen Maske, die der zu erzeugenden Reliefstruktur entspricht, überzogen wird, danach in dem Substrat an den nicht von der Maske bedeckten Stellen mittels eines Ätzverfahrens das gewünschte Relief erzeugt wird und anschließend, falls erforderlich, die Maske wieder entfernt wird. Die Erfindung besteht darin,

daß vor dem Aufbringen der Maske in dem Substrat zur Einstellung einer definierten Ätztiefe in einem definierten Abstand von der Substratoberfläche, welcher der einzustellenden Strukturtiefe entspricht, eine Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Materialien mit unterschiedlichem Ätzverhalten erzeugt wird, die als Ätzstop ausgenutzt wird. Dies hat den Vorteil, daß selbst flache Reliefstrukturen mit geringer Strukturtiefe mit großer Genauigkeit und reproduzierbar hergestellt werden können.

EP 0 629 592 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung anorganischer diffraktiver Elemente nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie bevorzugte Verwendungen der erfindungsgemäß hergestellten diffraktiven Elemente.

Mit diffraktiven Reliefstrukturen versehene anorganische Substrate können beispielsweise als sog. Diffraktive Optische Elemente Verwendung finden. Diffraktive Optische Elemente (DOE) sind an sich bekannt und beispielsweise in Gabor, G., Nature 161, 777 (1948) oder Knop, K., Diffraktive Optik: Mikrostrukturen als optische Elemente, Phys. Bl. 47 (1991) Nr. 10 beschrieben. Unter diesem Begriff faßt man alle optischen Elemente, die eine Reliefstruktur auf ihrer Oberfläche tragen und aufgrund ihrer Gestalt und der Ausbildung dieser Reliefstruktur auf ihrer Oberfläche verschiedene optische Funktionen, wie zum Beispiel Strahlteilung, Strahlfokussierung, oder Strahlprofilformung übernehmen können, zusammen. Die Gestalt des die Reliefstruktur tragenden Substrats eines DOE's kann beliebig und somit an den jeweiligen Anwendungsfall angepaßt sein. Soweit durch eine besondere Gestaltung des DOE's wenigstens eine weitere optische Funktion ausgeführt wird, spricht man von sog. Hybridoptiken. Einzelheiten über Hybridoptiken sind beispielsweise in Cauchy R. Hybrid Optics for Space Applications University of Neuchatel (1992) zu finden.

DOE können sowohl als reflektive als auch als transmissive Systeme ausgebildet sein. Sie können aus den verschiedensten Materialien, z. B. Glas, Metall oder Kunststoff, bestehen. Übliche Abmessungen für ein DOE betragen ca. 1-30 mm Kantenlänge. Es gibt aber auch DOE mit wesentlich größeren Abmessungen, beispielsweise optische Gitter in Spektrographen (bis zu ca. 150 x 150 mm²), Fresnell'sche Zonenplatten (z.B. aus Kunststoff für Anwendungen bei Automobilen im Fenster; typisch: Durchmesser bis zu 30 cm) oder in metallisiertem Kunststoff als Rolle vom Band für Geschenkpapier. Der Strukturabstand der verwendeten Reliefstrukturen liegt typischerweise in der Größenordnung der Wellenlänge der zu beugenden Strahlung.

DOE aus anorganischem Material, insbesondere aus Glas, auf die die vorliegende Erfindung hauptsächlich abstellt, zeichnen sich gegenüber den DOE'n aus Kunststoff durch eine hohe Homogenität, gute thermische und mechanische Stabilität sowie durch eine hohe Resistenz gegenüber chemischem Angriff und durch Formstabilität aus. Sie finden ihren Einsatz bevorzugt in Systemen mit hohen Leistungsdichten, insbesondere in Lasersystemen. Derartige Systeme können Leistungsdichten von bis zu 20 Watt und darüber besitzen. Für bestimmte Anwendungen sind daher Glassubstrate den kostengünstiger zu strukturierenden organischen Materialien vorzuziehen.

Ein Verfahren zur Herstellung DOE aus Glas ist in der US-PS 4,765,714 beschrieben. Dieses Verfahren bildet die Grundlage für den Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Bei dem bekannten Verfahren wird ein Substrat aus Glas mit einem Photoresist beschichtet. Die Photoresistschicht wird durch eine Maske in definierten Bereichen, die der zu erzeugenden Reliefstruktur entsprechen, belichtet und in an sich bekannter Weise entwickelt. Mittels eines Trockenätzverfahrens wird schließlich das Substratglas in den vom Photoresist befreiten Bereichen der Substratoberfläche zur Erzeugung der Reliefstruktur abgetragen. Anschließend werden die nicht belichteten Bereiche des Photoresist entfernt. Das fertige Produkt ist ein auf der Oberfläche strukturiertes DOE aus Glas.

Es ist bekannt, daß Trockenätzverfahren zur Erzeugung feiner geometrischer Muster von hoher Dichte in metallischen oder nichtmetallischen Substratoberflächen besonders gut geeignet sind. Gegenüber den naßchemischen Ätzverfahren haben sie den Vorteil, daß sich sehr exakte anisotrope Ätzstrukturen realisieren lassen. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn das Aspektverhältnis (= Strukturtiefe:Strukturabstand) das Verhältnis 1 : 10 überschreitet. Der Materialabtrag erfolgt lediglich senkrecht zur Substratoberfläche und nicht, wie bei den naßchemischen Verfahren üblich, isotrop, d. h. auch an den seitlichen Begrenzungswänden der eingezätzten Vertiefungen.

Nachteilig an dem bekannten Verfahren zur Herstellung eines DOE's unter Einsatz eines Trockenätzverfahrens ist jedoch, daß die Einstellung einer über die gesamte Substratoberfläche einheitlichen Strukturtiefe sehr schwierig ist. Abweichungen von nur 5 % in der Strukturtiefe eines DOE's werden noch als tolerierbar angesehen. Wird der Wert von 5 % überschritten, findet eine deutliche, häufig nicht mehr tolerierbare Abnahme der Beugungseffizienz statt.

Üblicherweise setzt die Einstellung einer gleichmäßigen Äztiefe eine aufwendige Justierarbeit voraus. Voraussetzung für eine einheitliche Äztiefe ist, daß der Ionenstrahl über die gesamte Strahlquerschnittsfläche, die etwa 100 cm² betragen kann, homogen sein muß, um eine unterschiedliche Ätzrate durch Bereiche mit höherer bzw. niedrigerer Ionenstrahlintensität zu vermeiden. Diese Einstellung einer über die gesamte Substratoberfläche einheitlichen Ionenstrahlintensität kann nur in zeit- und kostenaufwendigen Vorversuchen erfolgen, in welchen der Ionenstrahl über seine gesamte Querschnittsfläche vermessen und über die Verfahrensparameter nachreguliert werden muß. Darüber hinaus muß, da eine Endpunktkontrolle nicht existiert, die zu dem jeweils verwendeten Glas zugehörige Ätzrate vor der Durchführung

des eigentlichen Ätzverfahrens ebenfalls in Vorversuchen zuverlässig bestimmt werden, um eine möglichst genaue Einstellung der Ätztiefe über die Zeitdauer des Ionenbeschusses zu ermöglichen.

Nachteilig ist weiterhin, daß die Ätzraten bei den üblicherweise verwendeten Substratgläsern sehr niedrig sind und hieraus für die bei den bei DOE'n erforderlichen Strukturtiefen, die im Bereich der Wellenlänge des in der Struktur zu verarbeitenden Lichtes liegen, ($\approx \lambda$) sehr lange Ätzzeiten resultieren (etwa 1,5 - 1,6 h bei einer üblichen Ätzrate von 5 nm/min.). Die Ätzzeiten wiederum müssen mit hoher Genauigkeit eingehalten werden, um eine vorgabegabe Ätztiefe einzustellen (< 1 min., bei möglichst gutem Strahlprofil). Abweichungen von nur 10 % bei der Strahlintensität führen zu Abweichungen in der Strukturtiefe von bis zu 45 nm.

Bei der Ausbildung sehr flacher Strukturen (Strukturtiefen < 30 nm) ist eine zuverlässige Ätztiefenkontrolle über eine eingestellte Ätzzeit nicht möglich. Gläser, insbesondere wirtschaftlich günstige Substratgläser, wie technische Gläser oder Floatglas, weisen eine bis zu mehrere nm dicke (in der Dicke und Zusammensetzung über die Oberfläche variierende) Oberflächenschicht auf, innerhalb welcher die Zusammensetzung deutlich vom Massivmaterial abweicht. Diese Oberflächenschicht, die von der Herstellung des Glases (aufgrund von Segregations- oder Verdampfungseffekten einzelner Glasbestandteile), vom Reinigen (durch Auslaugung oder selektiven Abtrag) oder auch vom Bearbeiten, z. B. Polieren, herrühren kann, führt zu einer unkontrollierbaren zeitlichen und örtlichen Beeinflussung der Ätzrate, was insbesondere bei den oben angesprochenen sehr flachen Strukturen sehr große relative Fehler in der Strukturtiefe zur Folge hat.

Solche flachen Reliefstrukturen finden beispielsweise Verwendung bei sog. Gitterkopplern zum Ein- und Auskoppeln von Licht bei integriert-optischen Elementen, speziell bei Oberflächensensoren. Allgemein bezeichnet man als Gitterkoppler eine Vorrichtung zur Umwandlung von geführten in frei propagierende Lichtwellen (leaky modes). Ein Gitterkoppler besteht daher mindestens aus einem optischen Wellenleiter und einem Gitter, wobei der Wellenleiter auf einem Substrat und das Gitter bei Oberflächensensoren an oder nahe einer der Grenzflächen des Wellenleiters angeordnet werden kann. Daneben gibt es in der Sensorik einen Sprachgebrauch, optische Transducer, die Änderungen chemischer oder physikalischer Größen nahe der Wellenleiteroberfläche in Änderungen der Koppelbedingungen transformieren als Gitterkoppler zu bezeichnen. Als Meßgrößen sind hierbei i.a. entweder die Lage und/oder die Phase und/oder die Intensität (s. z.B. K. Tiefenthaler und W. Lukosz a. a. O.) des ausgekoppelten Lichtes zu registrie-

ren, d.h. Sensoren, die auf dem Nachweis der Änderungen von Ein- bzw. Auskoppelwinkel beruhen, werden ebenfalls als Gitterkoppler bezeichnet.

Die Verwendung von strukturierten, planaren Wellenleitern in optischen Oberflächensensoren ist u.a. in K. Tiefenthaler und W. Lukosz: "Integrated Optical Switches And Gas Sensors", Optics Letters, Vol. 9, No. 4, 1984, 137 - 139, beschrieben. Zwar ist die Ein- und/oder Auskopplung von kohärentem Licht in einen Wellenleiter durch die Stirnseiten eines planaren Wellenleiters bekannt (s. z.B. W. Lukosz: WO 8907756 bzw. EP 8800108); doch erfordert dies eine hohe optische Qualität der Stirnseite, um entweder eine hohe Einkoppeleffizienz und/oder einen möglichst gerichteten Auskopplungsstrahl zu erreichen. Weitere Probleme bereitet der Einsatz von Durchflußzellen, da die Dichtung der Durchflußzelle nicht den oder die laufenden Mode(n) beeinträchtigen darf.

Zweckmäßigerweise werden daher Gitterstrukturen sowohl zur Einkopplung, als auch zur Auskopplung des Lichtes verwendet. Je nach Art der Auslegung der Gitterkopplers werden Strukturtiefen, d. h. Gittertiefen zwischen 2 und 30 nm gewählt. So beschreibt z. B. die EP 0 455 067 ein im wesentlichen bidiffraktives Gitter welches die hintergrundfreie Detektion der Lage und/oder der Intensität eines ausgekoppelten Strahles erlaubt. Das binäre Gitter besteht aus einer Überlagerung zweier Gitter mit unterschiedlicher Periode. Derartige Gitter werden bevorzugt mit einer Gittertiefe von < 10 nm hergestellt.

Bei diesen sehr flachen Gitterstrukturen sind ungewöhnlich enge Toleranzen von < 3 nm, vorzugsweise < 1 nm, einzuhalten. Damit ergeben sich Anforderungen an die Einhaltung vorgegebener Strukturtiefen in der Größenordnung von nur wenigen Atomlagen.

Die Einrichtung konstanter geometrischer Bedingungen, insbesondere einer konstanten Gittertiefe, ist für Gitterkoppler insbesondere deswegen wichtig, weil:

1. die Koppel-effizienzen quadratisch von der Gittertiefe abhängen,

2. die Gittertiefe die effektive Modenbrechzahl im sensitiven Bereich direkt beeinflusst

und die beiden Effekte damit direkt Einfluß auf die Sensorcharakteristik nehmen.

Nach dem Stand der Technik werden auch für die Herstellung dieser Gitter Ätzprozesse eingesetzt. Erfolgt die Darstellung eines Gitters in eine Oberfläche aus einem anorganischen Material, so wurden in der Regel auch in diesem Anwendungsfall die eingangs erwähnten, aufwendigen und kostenun günstigen Trockenätzprozesse verwendet.

Nach dem Stand der Technik (M. T. Gale et al., SPIE 1272, (1990), S. 60 ff.) wird z.B. eine bidiffraktionelle Gitterstruktur mittels photolithographi-

scher Methoden als Überlagerung zweier Rechteckgitter in einer Glasoberfläche bzw. in einer Wellenleiteroberfläche realisiert. Hierzu wird das zu strukturierende Substrat mit einem Photolack beschichtet. Dieser wird sodann in einem weiteren Schritt durch holographische Belichtung mit anschließender Entwicklung mit einem gewünschten Teilgitter (a) versehen. Dieses wird ferner unter einem schrägen Winkel mit Au beschattet, so daß in einem weiteren Trockenätzschritt die beschattete Resiststruktur in das zu strukturierende Substrat übertragen wird. Anschließend wird das einzustellende Teilgitter (b) nochmals durch Wiederholung der gesamten Prozedur eingestellt.

Die Ausbeute zur Herstellung von z.B. flachen, bidiffraktiven Gitter; wobei die Teilgitter mit identischer Teilgittertiefe gefertigt werden müssen, ist sehr gering. Deshalb wird das bekannte Verfahren wirtschaftlich nur für Gitter mit einer Tiefe von > 30 nm angewendet.

Als wirtschaftlich vorteilhaft erweist sich in der Regel die Verwendung großer Substratflächen (> 3"), da hiermit in einer einzigen Prozeßfolge eine Vielzahl von integriert-optischen Elementen hergestellt werden können. Es ist aber aus den oben erwähnten Gründen schwierig und aufwendig in Trockenätzprozessen eine hohe laterale Reproduzierbarkeit in der Gittertiefe zu erreichen.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren zur Herstellung anorganischer diffraktiver Elemente aufzufinden, das einfach und kostengünstig durchzuführen ist und das geeignet ist, selbst flache Strukturen auch über größere Flächen mit einheitlicher Strukturtiefe reproduzierbar herzustellen.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Verwendungen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten strukturierten Substrate sind in den Ansprüchen 13, 23 und 24 beschrieben.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich insbesondere flache Reliefstrukturen mit folgenden vorteilhaften Eigenschaften realisieren:

- * Es können binäre Strukturen hergestellt werden. Dies hat den Vorteil, daß mit einer Prozeßabfolge die vollständige Struktur herstellbar ist.
- * Die Strukturen können reproduzierbar auf 2 - 30 nm mit Toleranzen von +/- 10-15 % eingestellt werden.
- * Es können Strukturen mit nur geringen statistischen Oberflächenrauigkeiten hergestellt werden die beispielsweise als Koppellemente für integriert optische Elemente verwendbar sind.
- * Es können Substrate mit harten Oberflächen strukturiert werden, die beispielsweise als Abformwerkzeug zur Herstellung von strukturier-

ten Kunststoffsubstraten geeignet sind.

- * Bei Verwendung der strukturierten Substrate als Bestandteil eines Sensorelements können kostengünstige Substrate verwendet werden. Da auch das Verfahren wirtschaftlich arbeitet, können auf diese Weise die Kosten für eine Sensorelement wesentlich gesenkt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zur Erstellung einer definierten Ätztiefe vor dem Aufbringen der Maske in dem Substrat in einem definierten Abstand von der Substratoberfläche, welcher der einzustellenden Strukturtiefe entspricht, eine Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Materialien mit unterschiedlichem Ätzverhalten erzeugt, die als Ätzstop ausgenutzt wird. Beide Materialien können beispielsweise so ausgewählt sein, daß die Ätzrate bei Erreichen der Grenzfläche sprunghaft abnimmt. Örtliche Schwankungen in der Ätztiefe können damit in einfacher Weise ausgeglichen werden: in Substratbereichen, in welchen das Substratmaterial schon bis zur Grenzfläche abgetragen ist, findet aufgrund des starken Abfalls der Ätzrate praktisch kein Materialabtrag mehr statt, während in den Bereichen, in welchen die Grenzfläche noch nicht erreicht ist, der Ätzprozeß ungehindert fortschreitet. Die Genauigkeit, mit welcher eine definierte Ätztiefe auch über größere Flächen bzw. reproduzierbar eingestellt werden kann, hängt nach der vorliegenden Erfindung somit nicht mehr von den Verfahrensparametern des Ätzprozesses, noch, was insbesondere bei flachen Reliefstrukturen von Bedeutung ist, von Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung des Materials auf der Substratoberfläche ab, sondern davon, mit welcher Genauigkeit in einem definierten Abstand von der Substratoberfläche die oben erwähnte Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichen Ätzverhalten erzeugt werden kann.

Eine weitere Möglichkeit, diese Grenzfläche als Ätzstop auszunutzen, besteht darin, daß bei Erreichen dieser Grenzfläche kein automatischer Eingriff auf den Ätzprozeß erfolgt, sondern daß ein Signal gegeben wird, das als Stoppsignal für den Ätzprozeß ausgenutzt werden kann. Beispielsweise ist es möglich, bei einem Trockenätzverfahren, bei welchem sich über der zu ätzenden Fläche ein Plasma bildet, die Änderung der von dem Plasma ausgesandten Strahlung, z.B. der sog. Plasmafärbung, die für jedes Material charakteristisch ist, als Stoppsignal zur Beendigung des Ätzprozesses zu verwenden.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, in dem Substrat einen Materialübergang zu erzeugen. Beispielsweise ist es möglich, bestimmte Bestandteile des Substratmaterials in oberflächennahen Bereichen bis zu einer bestimmten Tiefe herauszulaugen. Dieses Verfahren ist jedoch weniger bevorzugt, da es schwierig ist, über größere Flächen

eine einheitliche "Auslaugtiefe" zu erreichen.

Vorzugsweise wird die Grenzfläche "in" dem Substrat durch Aufbringen einer Beschichtung aus einer oder mehreren Schichten aus anderen Materialien auf ein Ausgangssubstrat (im folgenden der Einfachheit halber auch nur "Substrat" genannt) hergestellt. Diese Materialien werden nach ihrem Ätzverhalten ausgewählt. Es ist beispielsweise möglich, Substrat- und Beschichtungsmaterial so zu wählen, daß der Übergang von der Beschichtung zum Substrat als Ätzstop wirkt.

Erfolgt der Ätzstop über eine Ätzratenänderung muß hierzu die Ätzrate des Beschichtungsmaterials wesentlich höher sein als die des Substratmaterials. Die Strukturierung wird bei dieser Vorgehensweise in die Beschichtung eingebracht, die in den wegzuzätzenden Bereichen somit bis auf das Substrat abgetragen wird; d. h. die Strukturtiefe der Reliefstruktur entspricht bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Dicke der auf das Substrat aufgetragenen Beschichtung. Dadurch, daß sich die Ätzrate beim Übergang auf das Substrat erheblich erniedrigt, müssen die Ätzzeiten, um eine definierte Strukturtiefe zu erhalten, nicht mit der Genauigkeit eingehalten werden, die sich aus der höheren Ätzrate der Beschichtung ergeben würde. Hieraus resultiert eine erhebliche Vereinfachung der Verfahrensführung.

Desgleichen lassen Inhomogenitäten in der Ionenstrahlenintensität bzw. in der Verteilung der Reaktivspezies beim reaktiven Ätzen, anders als im Stand der Technik, die Gleichmäßigkeit der Strukturtiefe weitgehend unberührt. In den Bereichen mit hoher Strahlintensität bzw. hoher Konzentration an Reaktivspezies ist die vollständige Ätzung der Beschichtung früher beendet, als in solchen Bereichen, in denen die Strahlintensität bzw. die Konzentration niedriger ist. Es kann jedoch ohne Probleme solange geätzt werden, bis auch die Bereiche, in denen eine langsamere Ätzung erfolgt vollständig bis auf das Substrat geätzt sind, weil beim Übergang auf das Substrat die Ätzung auf diesem so langsam erfolgt, daß die gewünschte Geometrie noch mit hoher Genauigkeit eingehalten wird. So können auch bei inhomogener Strahlqualität bzw. Verteilung der Reaktivspezies hochwertige diffraktive Strukturen erzeugt werden.

Es liegt auf der Hand, daß sich die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens um so stärker bemerkbar machen, je größer der Unterschied in dem Ätzverhalten der verwendeten Materialien ist.

Es ist auch möglich, zwischen der Beschichtung und dem Substrat eine weitere Schicht anzubringen, die gegenüber dem Ätzangriff weitgehend inert ist und somit den Ätzvorgang bei Erreichen stoppt. Dadurch ist es möglich, auch gegenüber dem Ätzangriff empfindlichere Materialien, z. B. solche mit besonderen optischen und chemischen

Eigenschaften, als Substrat zu verwenden. Bei der Verwendung der strukturierten Substrate als Diffraktive Optische Elemente, bei welchen sowohl das Substrat als auch die Beschichtungen aus Glas oder Glaskeramik bestehen, sollte die Zwischenschicht, die als Ätzstop dient, möglichst dünn und möglichst porenfrei sein. Je dicker die Zwischenschicht wird, desto besser muß bei herkömmlichen DOE'n ihr Brechungsindex dem der Beschichtung und dem des Substratglases angepaßt sein. Bei genügender Dünne der Zwischenschicht, bevorzugt dünner als $\lambda/4$ (λ = Wellenlänge des zu verarbeitenden Lichtes), können auch gegen Ätzung sehr widerstandsfähige Schichten, die ansonsten wegen ihres Brechungsindex im allgemeinen nicht sonderlich geeignet sind, z. B. Al_2O_3 , Verwendung finden.

Eine mehr oder weniger starke, sprunghafte Änderung der Ätzrate beim Übergang vom Beschichtungsmaterial zum Substrat bzw. zur Zwischenschicht garantiert somit eine einfache und zuverlässige Ätztiefenkontrolle. Im anzustrebenden Idealfall geht die Ätzrate nach der Abtragung des Beschichtungsmaterials gegen 0, so daß die Einstellung einer einheitlichen definierten Strukturtiefe völlig unabhängig von der Überschreitung der für den Materialabtrag erforderlichen Mindestätzzeit ist.

Weist zusätzlich das Beschichtungsmaterial noch eine möglichst hohe Ätzrate auf, so ist darüber hinaus noch ein schneller Verfahrensablauf gewährleistet. Als wesentlicher Ätzratenunterschied wird dabei ein Faktor von größer 10, vorzugsweise 50, bezeichnet.

Die vorliegende Erfindungsbeschreibung stellt überwiegend auf eine Ätztiefenkontrolle durch das Aufbringen einer Beschichtung auf ein Ausgangssubstrat ab. Das in diesem Zusammenhang gesagte gilt sinngemäß aber auch für "ausgelaugte" Substrate.

Vorzugsweise werden die Beschichtungen mittels eines PVD-, CVD- oder SOL-GEL-Verfahrens aufgebracht. Diese Beschichtungsverfahren sind erprobt und liefern je nach Verfahrensparametern im Vergleich zum Massivmaterial porösere Dielektrika unterschiedlicher Morphologie. Die Verfahren können in einfacher Weise so geführt werden, daß die Porendurchmesser kleiner als die verwendete Lichtwellenlänge sind, so daß sich die Porosität der Beschichtung optisch nicht bemerkbar macht. Vor Aufbringen der Beschichtung kann das Substrat noch einer Feinpolitur unterzogen werden, um Oberflächendefekte einzuebnen.

Als besonders geeignet haben sich gepulste Plasma- und Laser- CVD-Verfahren erwiesen, bei denen es möglich ist, glatte, dichte und harte Oxid- und Nitridschichten von Si, Al, Ti und Ta bei niedriger Substrattemperatur ohne in-situ Schichtdicken-

kontrolle reproduzierbar abzuschneiden. Derartig hergestellte Schichten weisen Oberflächenrauigkeiten von < 0.8 nm RMS auf. Die Verwendung von Schichten niedriger Oberflächenrauigkeit ist für die Anwendung als integriert-optisches Element, beispielsweise als Oberflächensensor, notwendig um die Streuung von geführten Lichtwellen an der Grenzflächenrauigkeit zwischen (strukturiertem) Substrat und Wellenleiter zu minimieren. Vorzugsweise sollten die Schichten daher Oberflächenrauigkeiten von $< 2,5$ nm RMS, stärker bevorzugt $< 1,5$ nm RMS aufweisen. Insbesondere sollten die Schichten amorph sein.

Des weiteren sollte die zu strukturierende Schicht bei Verwendung in einem Oberflächensensor nicht identisch mit der wellenleitenden Schicht sein, da sonst die Gitterfunktion zu stark geschwächt wird. Sie sollte eine niedrige Brechzahl besitzen. Die Ätzstoppschicht sollte ebenfalls eine niedrige Brechzahl aufweisen, wenn ihre Dicke vergleichbar zur Austrittshöhe des evaneszenten Feldes (30 - 100 nm) ist.

Die oben erwähnten Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen sind an sich bekannt und in der Patent- sowie in der sonstigen Literatur hinreichend beschrieben. Es hat sich nun gezeigt, daß die Verwendung einer gepulsten Plasma-CVD-Verfahrens die reproduzierende Herstellung ätzselektiver Schichten mit einer Schichtdicke von 3,5 nm auf einer Fläche von 120 mm Durchmesser mit einer Schichtdickengleichmäßigkeit und -reproduzierbarkeit von < 10 % gestattet. Unter Verwendung eines solchen Verfahrens hergestellte Schichten erlauben die Herausstellung von flachen, binären Reliefstrukturen in dieser Schicht, wie sie z. B. für Oberflächensensoren benötigt werden.

Als Ätzverfahren sind je nach Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Erzeugnisse Trockenätzverfahren und/oder naßchemische Ätzverfahren geeignet.

Für die Verwendung der strukturierten Substrate als "herkömmliche" DOE sind nur Trockenätzverfahren geeignet. Aufgrund der üblicherweise zu geringen Strukturabstände (Aspektverhältnis $> 1 : 10$) scheiden naßchemische Ätzverfahren wegen der bereits eingangs erwähnten Untergrabung der Struktur an den seitlichen Begrenzungswänden aus.

Durch Anwendung eines sog. reaktiven Trockenätzverfahrens kann die Erzeugung der Reliefstruktur noch beschleunigt werden, wenn man eine Beschichtung aus einem Material wählt, das einem Angriff der reaktiven Ätzgase wenig standhält. Bei dem reaktiven Ionenätzen findet der Abtrag der Beschichtung sowohl durch physikalischen als auch durch einen chemischen Ätzangriff statt. Als Ätzgase werden je nach dem wegzuätzenden Material z. B. Fluor-haltige und/oder Chlor-haltige

Gase (z. B. CHF_3 , C_2F_6 , Cl_2 , CHClF_2 usw.) verwendet. Reaktives Ionenätzen ist beispielsweise in M. Heißmeier, B. Manzke, Lithographic Processing Using Reactive Ion Etching, University of Erlangen (1990) beschrieben. Wird ein Substrat bzw. eine Zwischenschicht verwendet, das bzw. die gegen den chemischen Angriff weitgehend resistent ist, so läßt sich der Ätzstop noch weiter verbessern. Mit reaktiven Ionenätzen wurde bei einer durch das Sol-Gel-Verfahren erzeugten SiO_2 -Schicht bei Verwendung von CH_3F als Reaktionsgas die Ätzrate gegenüber dem reinen Ionenätzen mit ausschließlich mechanischem Abtrag um den Faktor 3 erhöht (Ionenätzen: 5 nm/min.; reaktives Ionenätzen 15 nm/min.). Weitere geeignete Ätzverfahren sind in S. Wolf, R.N. Tauber, "Silicon Processing for the VLSI era", Lattice Press, California, beschrieben.

Im Falle flacher Reliefstrukturen (< 30 nm) mit vergleichsweise großen Strukturabständen (> 300 nm), wie sie für Gitterkoppler für optische Oberflächensensoren bzw. für Prägestempel zu deren Herstellung benötigt werden, können auch naßchemische Ätzverfahren eingesetzt werden, da sich aufgrund der großen Abstände im Vergleich zu Strukturtiefe das isotrope Ätzverhalten noch nicht schädlich auswirkt.

Im folgenden soll auf die bevorzugte Verwendung der strukturierten Substrate als DOE näher eingegangen werden.

Dem Fachmann ist es leicht möglich, geeignete Gläser für die DOE aufzufinden, mit denen das erfindungsgemäße Verfahren durchführbar ist. So ist z.B. bekannt, daß poröses Glas oder Gläser unterschiedlicher Morphologie (z.B. mit kristallisierten Teilbereichen) eine wesentlich höhere Ätzrate beim Ionenätzverfahren besitzen bzw. besitzen können als massives Glas. Durch Aufbringen einer porösen Beschichtung oder von Beschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf ein massives Glassubstrat lassen sich somit in einfacher Weise selbst bei gleicher Zusammensetzung die unterschiedlichen Ätzraten erzeugen. Im übrigen werden, wie oben beschrieben, reaktive Trockenätzverfahren bevorzugt.

Die Verwendung optischer Gläser für die Beschichtung und das Substrat für DOE ist zu bevorzugen, da optische Gläser bzgl. ihrer optischen Eigenschaften eine hohe Homogenität besitzen. Insbesondere werden optische Gläser mit einem hohen Brechungsindex, vorzugsweise größer als 1,5 bevorzugt, da dann geringere Strukturiefen ausreichen. Dies wirkt sich wiederum positiv auf die Ätzzeiten aus. Zwischen Brechungsindexdifferenz Δn (zwischen Schicht und umgebendem Medium; Luft: $n = 1$) und geforderter Strukturtiefe d gilt der Zusammenhang $d = \lambda / (2 \times \Delta n)$.

Der Brechungsindex der Beschichtung sollte vorteilhafterweise an den des Substratglases ange-

paßt sein, damit es an der Grenzfläche Beschichtung/Substrat bzw. /Zwischenschicht nicht zu Reflexionsverlusten kommt. Als Substratmaterialien werden bevorzugt hochbrechende optische Gläser verwendet, insbesondere solche, die einen hohen Anteil an netzwerkbildenden Oxiden, wie z. B. PbO oder La₂O₃, besitzen. Solche Gläser können aufgrund ihrer Resistenz gegenüber reaktiven Ätzgasen mit Erfolg bei Anwendung eines reaktiven Ionenätzverfahrens eingesetzt werden.

Als Beschichtung sind sowohl Einfachschichten wie z. B. SiO₂, TiO₂, ZrO₂ oder SnO₂, insbesondere aber Mischschichten aus SiO₂/TiO₂, SiO₂/Ta₂O₅, SiO₂/ZrO₂ und/oder SiO₂/SnO₂ geeignet. Diese Mischschichten aus hoch- und niedrigbrechenden Materialien können in an sich bekannter Weise mit den oben beschriebenen Beschichtungsverfahren hergestellt werden. Über die Anteile an hoch- bzw. niedrigbrechenden Oxiden ist eine Anpassung des Brechungsindex der Beschichtung an den des Substratmaterials leicht möglich. Darüber hinaus zeigen diese Materialien, insbesondere die Einfachschichten, bei angepaßtem Reaktivgas hohe Ätzraten beim reaktiven Ionenätzen. Bei Einfachschichten kann nämlich das Reaktionsgas in seiner Ätzwirkung besonders gut an das Schichtmaterial angepaßt werden.

Vorteilhaft ist bei der Verwendung eines Substrats aus einem leicht ätzbaren Glas wenn zwischen dieses Substrat und die nach der Erfindung vorgesehene Beschichtung eine Zwischenschicht aus einem Glas mit niedriger Ätzrate als Ätzstop angebracht wird. Das Substrat kann nach der Erfindung ohne weiteres auch aus einem Schichtenpaket unterschiedlicher Gläser auf einer Unterlage bestehen, soweit nur die zuvor beschriebene Bedingung eingehalten wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann ohne weiteres auf beliebig geformte, insbesondere sphärisch oder asphärisch gewölbte Substrate zur Herstellung von Hybridoptiken angewandt werden. Als Beschichtungen sind auch Mehrfachinterferenzschichtsysteme, hier als Kombination von Interferenz- und Beugungsoptik denkbar. Das erfindungsgemäße Verfahren gibt dem Designer eine hohe Flexibilität in der Berechnung und Konstruktion von DOE'n, auch von solchen mit flacher Gitterstruktur.

Im Falle der bevorzugten Verwendung eines nach dem erfindungsgemäßen Verfahren strukturierten Substrats als Gitterkoppler für Oberflächenensoren wird vorzugsweise ein Substrat aus Glas verwendet, wobei neben Quarzglas auch wirtschaftlich vorteilhaft technische Gläser eingesetzt werden können. Bei Verwendung für einen Oberflächenensor ist für eine ggf. vorzunehmende Vereinzelnung in Chips die Verwendung eines Dünnglases besonders vorteilhaft. Als Beispiel für ein alkaliarmes Glas sei das AF45-Glas der Deutschen Spe-

zialglas AG genannt. Daneben ist aber aus wirtschaftlichen Gründen die Verwendung von Floatglas besonders vorteilhaft.

Die zu strukturierende Beschichtung sollte aus SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, HfO₂, Si₃N₄ oder aus Mischungen dieser Oxide bestehen, da deren Ätzraten bei geeigneter Zusammensetzung des Ätzmediums wesentlich höher als die eines Glassubstrats oder einer Ätzstoppschicht aus einem anderen als den genannten Materialien sind.

Wird die Änderung der Plasmafarbe als Ätzstoppsignal ausgenutzt, dann sollte eine Ätzstoppschicht ein anderes chemisches Element als die zu ätzende Schicht enthalten, welches Anlaß zu einer spektral unterschiedlichen Emissionslinie gibt. Die Wahl der geeigneten Ätzbedingungen sind dem mit dem Stand der Technik auf diesem Gebiet vertrauten Fachmann wohlbekannt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten strukturierten Glassubstrate können des weiteren vorteilhaft als Abformwerkzeuge zur Strukturierung von Kunststoffen eingesetzt werden. Auf diese Art und Weise lassen sich insbesondere flache Gitterstrukturen mit hoher Präzision auf einfache Weise auch auf Kunststoffsubstrate übertragen, die dann ihrerseits zur Herstellung von Oberflächenensoren mit Gitterkoppler auf der Basis von Kunststoffsubstraten mit anorganischer Beschichtung, so wie in der DE 42 28 853 C2 beschrieben, verwendet werden können.

Bei Verwendung der strukturierten Substrate als Abformwerkzeug, z. B. als Glasmaster oder auch direkt als Prägestempel ist folgendes zu beachten:

- * Die Oberfläche des Abformwerkzeugs sollte eine Mohshärte von ≥ 6 aufweisen, um eine möglichst lange Standzeit des Werkzeugs zu gewährleisten.
- * Da die Grenz- und Oberflächen bei beschichteten Substraten, die in Oberflächenensoren Verwendung finden sollen, möglichst glatt sein sollten, bestehen vergleichbare Anforderungen auch bzgl. der Oberflächen der Abformwerkzeuge, da etwa vorhandene Rauigkeiten in die Kunststoffoberfläche miteingeprägt werden.

Die Wahl geeigneter Materialien bzw. Abmessungen für die Werkzeuge ist bei Einhaltung der obigen Bedingungen unkritisch und kann dem Fachmann überlassen werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Figuren und der Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Es zeigt:

Figur 1 beispielhaft einige mögliche Anwendungen diffraktiver optischer Elemente.

Figur 2 in einer schematischen Darstellung

ein Ablaufdiagramm für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, zur Herstellung eines DOE's.

Man erkennt in Figur 2, daß ein Glassubstrat mit einer SOL-GEL-Beschichtung versehen wurde. Die Dicke der SOL-GEL-Beschichtung entspricht der einzustellenden Strukturtiefe. Beschichtung und Substrat weisen die Brechzahlen $n_{\text{Besch.}}$ und $n_{\text{Substr.}}$ auf, die vorzugsweise aneinander angepaßt sind. Anschließend erfolgt die Beschichtung mit einem Photoresist zur Maskenherstellung. Prinzipiell sind alle bekannten Resistmaterialien geeignet, z. B. auch Shipley AZ 1350, Hoechst AZ 1470.

Der Resist kann direkt mittels Laserstrahl oder Elektronenstrahl belichtet werden. Die Berechnungsdaten aus der Strukturberechnung mittels eines Computers werden zuvor auf den Laserscanner übertragen. Dieses Belichtungsverfahren ist sinnvoll, wenn unterschiedliche DOE-Typen gefertigt werden müssen. Bei Massenproduktion empfiehlt sich die Belichtung durch eine Photomaske.

Nach der Entwicklung und Ätzung des Photoresists, die in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, erfolgt der eigentliche Strukturierungsprozeß durch Reaktives Ionenätzen. Der Resist ist gegenüber dem Ätzmedium weitgehend stabil. Die Ätzung der Schicht erfolgt bis zur Substratoberfläche bzw. Zwischenschicht. Das Substrat bzw. die Zwischenschicht wirken als Ätzstop. Dadurch ist eine einfache Prozeßkontrolle über eine Mindestätzzeit für eine bestimmte Äztiefe gegeben. Nach Entfernung des Resists durch ein geeignetes Lösungsmittel, z. B. Hoechst AZ 200 ist das DOE fertig hergestellt. Falls das Resist bei der späteren Verwendung des DOE nicht stört, kann die Entfernung unterbleiben.

Ausführungsbeispiele

1. DOE

Herzustellen ist ein Strahlteiler als zweistufiges diffraktives Phasenprofil. Bei der Verwendung der Wellenlänge von $\lambda = 555 \text{ nm}$ ergibt sich aus $d = \lambda / (2 \cdot \Delta n)$ die erforderliche Schichtdicke. Δn ist der Brechzahlunterschied zwischen Glasmaterial und umgebenen Medium (Luft). Um die Schichtdicke möglichst gering zu halten, wurde ein hochbrechendes Glas, bestehend aus den Glaskomponenten B_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 und Y_2O_3 mit der Zusammensetzung und mit $n = 1,78$ gewählt. Dieses Glas ist unter der Bezeichnung SCHOTT LAFN 21 im Handel erhältlich. Aus den gewählten Anforderungen ergibt sich eine erforderliche Schichtdicke von $d = 356 \text{ nm}$.

Die Beschichtung wird durch eine $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ SOL-GEL Lösung realisiert. Die Lösung besteht in

an sich bekannter Weise aus Ethylester von Titan und Silicium in Ethanol, wobei das Gewichtsverhältnis TiO_2 zu SiO_2 51 zu 49 beträgt. Hauptbestandteil der Lösungen ist Ethanol. Die Beschichtung erfolgt in einem klimatisierten Raum ($T = 26^\circ\text{C}$, rel. Feuchte 41 %). Das Substratmaterial wurde in Form von Scheiben mit den Abmessungen $10 \times 10 \text{ cm}^2$ beschichtet. Dadurch, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Substratmaterial großflächig beschichtet werden kann, fällt der zusätzliche Arbeitsgang der Beschichtung kaum ins Gewicht. Die Vorteile des Verfahrens überwiegen. Die Scheiben werden in die Beschichtungslösung getaucht und anschließend langsam aus der Tauchlösung gezogen. Die Schichtdicke wird in erster Linie durch die Ziehgeschwindigkeit beeinflusst. Die passende Ziehgeschwindigkeit hängt von der Zusammensetzung, dem Alter und der Viskosität der Lösung ab und kann durch einige Vorversuche leicht bestimmt werden. Das Substrat kommt nach der Beschichtung für 3 min. in einen Umluftofen mit einer Temperatur von 150°C zur Antrocknung der Schicht. Das Einbrennen der Schicht erfolgt bei 400°C für 10 min. Bei diesem Verfahren kann die Schichtdicke auf $\pm 2 \text{ nm}$ und der Brechwert auf $\pm 0,005$ genau eingestellt werden. Die Schichtdicken- und Brechzeleinstellung der Schicht erfolgt durch Messung der Transmission einer parallel (d. h. identisch) beschichteten Floatglasscheibe. Nach dem Einbrennen der Sol-Gel-Schicht erfolgt die Beschichtung mit dem Photoresist (Shipley AZ 1350) durch spin coating. Belichtet wird der Resist in einer Laserbeschichtungsanlage. Die unbelichteten Stellen werden anschließend naßchemisch weggeätzt. Zur anschließenden Strukturierung der Beschichtung durch Reaktives Ionenätzen, ist das Substrat auf einem wassergekühlten Probenhalter befestigt, um thermische Belastungen während des Ätzvorgangs zu reduzieren. Als Ätzgas wird ein Gemisch aus 25 Volumenteilen CHF_3 und 4 Volumenteilen C_2F_6 verwendet. Der Betriebsdruck beträgt in der Ätzkammer 30 mTorr, die mittlere Leistungsdichte der Ionenquelle $\approx 0,5 \text{ W/cm}^2$. Das Reaktive Ionenätzen ermöglicht ein anisotropes Ätzen der Strukturen. Nachdem die Schicht bis zum Substrat bzw. der Zwischenschicht abgeätzt ist, wird im Glassubstrat bzw. der Zwischenschicht die Ätzrate auf nahezu Null herabgesetzt. Die Strukturierung ist somit ein zeitunkritischer Prozeß.

Lediglich eine Mindestätzzeit ($> 24 \text{ min.}$) muß eingehalten werden. Diese Mindestätzzeit wurde durch wiederholte Versuche bestimmt. Darüber hinaus ist die Einhaltung eines definierten Ionenstrahlprofils unkritisch. Nach dem Ätzen und ggf. entfernen des Photoresists kann die so erzeugte geätzte Platte in gewünscht kleine DOE's unterteilt werden, z. B. durch Sägen oder Ritzen und Brechen.

2. Gitterkoppler für Oberflächensensoren:

a) Unter Verwendung einer Mikrowellen-Plasma-Impuls-CVD Anlage wurden auf einem Quarzglassubstrat bei einer Substrattemperatur von 150 °C eine 10 nm dicke TiO₂-Ätzstoppschicht aus einem TiCl₄/O₂-Plasma abgeschieden, auf der dann eine 5 nm dicke SiO₂-Schicht ("zu strukturierende Schicht") aus einem HMDSO/O₂-Plasma bei einer Konzentration von 1 % HMDSO in O₂ abgeschieden wurde. Die SiO₂-Schicht hat eine interferometrisch gemessene Oberflächenrauigkeit von 0.7 nm (RMS) und eine Mohs-Härte von 6.

Das so beschichtete Substrat wurde mit einem handelsüblichen Photolack AZ 1350 mit einer Schichtdicke von < 100 nm beschichtet und durch holographische Doppelbelichtung mit anschließender Entwicklung mit zwei überlagerten Gitterstrukturen versehen. Das Gitter wurde dann in einem Trockenätzprozeß mittels eines CF₄/O₂/Ar-Plasmas in die SiO₂-Schicht geätzt. Die Ätzbarkeit der SiO₂-Schicht war gegenüber der TiO₂-Schicht um einen Faktor > 25 größer. Die erzielte Strukturtiefe des Gitters betrug 5 nm ± 0.7 nm, d. h. der Fehler liegt in der Größenordnung der Oberflächenrauigkeit des Substrats.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform stellt den Gebrauch kostengünstiger naßchemischer Prozeßschritte im Vgl. zu aufwendigen Trockenätzprozessen dar, wie am Beispiel b erläutert wird.

b) Analog a, wobei als Ätzschritt ein Naßätzprozeß in einer Ätzlösung aus 1-%iger HF verwendet wurde. Die Ätzzeit betrug 10 s. Der Unterschied in den Ätzraten betrug einen Faktor > 100. Aufgrund des günstigen Aspektverhältnisses von 5:350 bzw. 400 konnte ein nahezu rechteckförmiges, binäres Gitter mit der gewünschten Gittertiefe von (5 ± 0,7) nm erhalten werden.

Der Ätzstop kann in Trockenätzprozessen auch durch Ausnutzung der Änderung der Plasmafarbe als Ätzstoppsignal erreicht werden, wie am Beispiel c erläutert wird.

c) Unter Verwendung einer Mikrowellen-Plasma-Impuls-CVD-Anlage wurden auf einem Quarzglassubstrat bei einer Substrattemperatur von 200 °C eine 15 nm dicke Al₂O₃-Schicht aus einem AlCl₃/O₂-Plasma abgeschieden. Die Konzentration an AlCl₃ betrug 3 %. Die Schicht ist röntgenamorph, weist eine interferometrisch gemessene Oberflächenrauigkeit von 0.8 nm (RMS) auf und besitzt eine Mohs-Härte von 6.

Das binäre Gitter der gewünschten Tiefe von 15 nm konnte durch Mikrolithographische Methoden nach Beispiel a, unter Verwendung

eines Trockenätzprozesses mit einem CF₄-Plasma in der Al₂O₃-Schicht erzielt werden. Dabei wurde die Änderung der Plasmafarbe mittels eines Diodenarrayspektrometers beim Übergang von Al₂O₃ zu dem darunterliegenden SiO₂-Substrat als Ätzstoppsignal verwendet.

In einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel wird die Ätzselektivität durch Verwendung von einer Schicht mit einer deutlich höheren Ätzrate, als das Substrat erreicht:

d) Analog Beispiel b, wobei als zu strukturierende Schicht eine aus einem HMDSO/O₂-Plasma mit 5%-HMDSO-Gehalt auf einem Borosilikatglas, AF 45 der Deutschen Spezialglas AG, abgeschieden wurde.

Dem Fachmann ist es möglich, für das naßchemische Ätzverfahren geeignete Ätzrezepturen unter Verwendung von verdünnter Flußsäure und üblichen Zusätzen wie Fluoridsalze und Mineralsäuren aufzufinden, um die um einen Faktor > 10 geforderte Ätzbarkeit der SiO₂-ähnlichen Schicht gegenüber dem Substrat einzustellen.

e) Das nach a) strukturierte Substrat wurde mittels des in Beispiel a genannten Mikrowellen-Impuls-Plasma CVD-Verfahrens mit einem 140 mm dicken Monomodewellenleiter aus TiO₂ beschichtet. Mittels eines HeNe-Lasers konnten unter einem Winkel von 8 und 22° der TE-Mode in den Wellenleiter eingekoppelt werden. Die Lauflänge des Modes auf dem Gitter betrug 4 mm.

f) Ein weiteres nach a) strukturiertes Substrat wurde als Prägestempeleinsatz in eine Heißprägemaschine eingesetzt. Die Gitterstruktur wurde in eine Polycarbonatfolie in einem Heißprägeprozeß bei Temperaturen von 160 °C und einem Prägedruck von 30 bar übertragen. Die gemessene absolute Beugungseffizienz der so kopierten Gitter betrug > 95 % der absoluten Beugungseffizienz des Glasmasters.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung anorganischer diffraktiver Elemente, insbesondere aus Glas, durch Ätzen, bei welchem ein Substrat mit einer die nicht zu ätzenden Partien abdeckenden, gegenüber dem Ätzmedium widerstandsfähigen Maske, die der zu erzeugenden Reliefstruktur entspricht, überzogen wird, danach in dem Substrat an den nicht von der Maske bedeckten Stellen mittels eines Ätzverfahrens das gewünschte Relief erzeugt wird und, falls erforderlich, anschließend die Maske wieder entfernt wird, **dadurch gekennzeichnet,** daß vor dem Aufbringen der Maske in dem

Substrat zur Einstellung einer definierten Ätztiefe in einem definierten Abstand von der Substratoberfläche, welcher der einzustellenden Strukturtiefe entspricht, eine Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Materialien mit unterschiedlichem Ätzverhalten erzeugt wird, die als Ätzstop ausgenutzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Grenzfläche durch Aufbringen einer Beschichtung aus einer oder mehreren Schichten aus einem anderen anorganischen Material auf das Substrat vor dem Aufbringen der Maske erzeugt wird, wobei die Dicke der Beschichtung der Strukturtiefe der Reliefstruktur entspricht, und daß die Reliefstruktur in diese Beschichtung eingebracht wird und die Materialien so gewählt sind, daß das Substrat als Ätzstop wirkt.
3. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat zur Erzeugung der Grenzfläche mit einer Ätzstopbeschichtung und einer weiteren, zu strukturierenden Beschichtung versehen wird, wobei die Dicke der zu strukturierenden Beschichtung der Strukturtiefe der Reliefstruktur entspricht.
4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung mittels eines PVD-, CVD- oder SOL-GEL-Verfahrens aufgebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtungen mittels eines gepulsten Plasma- oder Laser-CVD-Verfahrens aufgebracht werden.
6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Reliefstruktur mittels eines Trocken- oder naßchemischen Ätzverfahrens erzeugt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Trockenätzverfahren reaktives Ionenätzen eingesetzt wird.
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Ätzstop während des Ätzens unmittel-

bar durch ein sprunghaftes Abfallen der Ätzrate bei Erreichen der Materialgrenzfläche bewirkt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ätzrate beim Übergang von einem Material auf das andere um wenigstens einen Faktor 10 abnimmt.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ätzrate um wenigstens einen Faktor 50 abnimmt.
11. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10 bei welchem ein Trockenätzverfahren angewandt wird, bei dem während des Ätzprozesses über der zu ätzenden Substratoberfläche ein Plasma entsteht,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Änderungen in der von dem Plasma ausgesandten Strahlung beim Übergang von der zu strukturierenden Beschichtung zum Substratmaterial bzw. zur Ätzstopbeschichtung als Stoppsignal zur Beendigung des Ätzprozesses ausgenutzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Änderung der Plasmafärbung beim Übergang von einem Material zum anderen an der Grenzfläche als Signal für die Beendigung des Ätzprozesses genutzt wird.
13. Verwendung eines nach einem Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten diffraktiven Elements als Diffraktives Optisches Element.
14. Verwendung nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat und die Beschichtung aus optischem Glas bestehen.
15. Verwendung nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Brechungsindex (n_d) von Substratglas und Beschichtung zwischen 1,5 und 2,2 liegt.
16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Brechungsindex der Beschichtung weitgehend dem des Substratglases angepaßt ist.
17. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 13 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung aus $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -,
 $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ -, $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ - und/oder $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ -
Mischschichten besteht.

18. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 13 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substratglas ein hochbrechendes Glas mit einem hohen Anteil an netzwerkbildenden Oxiden ist.

19. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 13 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Substratgläser planparallel und von optischer Oberflächenqualität sind.

20. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 13 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Substrate zur Herstellung sog. Hybridoptiken sphärisch oder asphärisch gewölbte Oberflächen aufweisen.

21. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 13 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung aus einem Interferenzschichtsystem besteht.

22. Verwendung nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Brechungsindex der Beschichtung in an sich bekannter Weise durch Variation der Schichtenzusammensetzung und ggf. der Schichtdicken angepaßt ist.

23. Verwendung eines nach einem Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten diffraktiven Elements als Bauteil eines Oberflächensensors mit Gitterkoppler.

24. Verwendung eines nach einem Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12 hergestellten diffraktiven Elements als Abformwerkzeug für einen Abformprozeß zur Feinstrukturierung von Substraten aus Kunststoff oder Materialien mit hohem Kunststoffanteil.

25. Verwendung nach Anspruch 23 oder 24,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Strukturtiefe der Reliefstruktur weniger als 30 nm beträgt.

26. Verwendung nach Anspruch 25
dadurch gekennzeichnet,
daß die Strukturtiefe weniger als 20 nm be-

trägt.

27. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 26,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Strukturabstand in der Größenordnung der Wellenlänge der zu beugenden Strahlung liegt.

28. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 27,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Gitterkoppler durch ein bidiffraktives Gitter gebildet wird.

29. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 28,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zu strukturierende Schicht aus SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 oder Si_3N_4 oder aus Mischungen aus diesen Komponenten besteht.

30. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 29,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zu strukturierende Schicht amorph ist.

31. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 30,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zu strukturierende Schicht eine Oberflächenrauigkeit von < 2.5 nm RMS, vorzugsweise < 1.5 nm RMS aufweist.

32. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 31,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zu strukturierende Schicht eine Oberfläche mit einer Mohshärte ≥ 6 aufweist.

33. Verwendung nach wenigstens einem der Ansprüche 23 bis 32,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Substrat ein Floatglas ist.

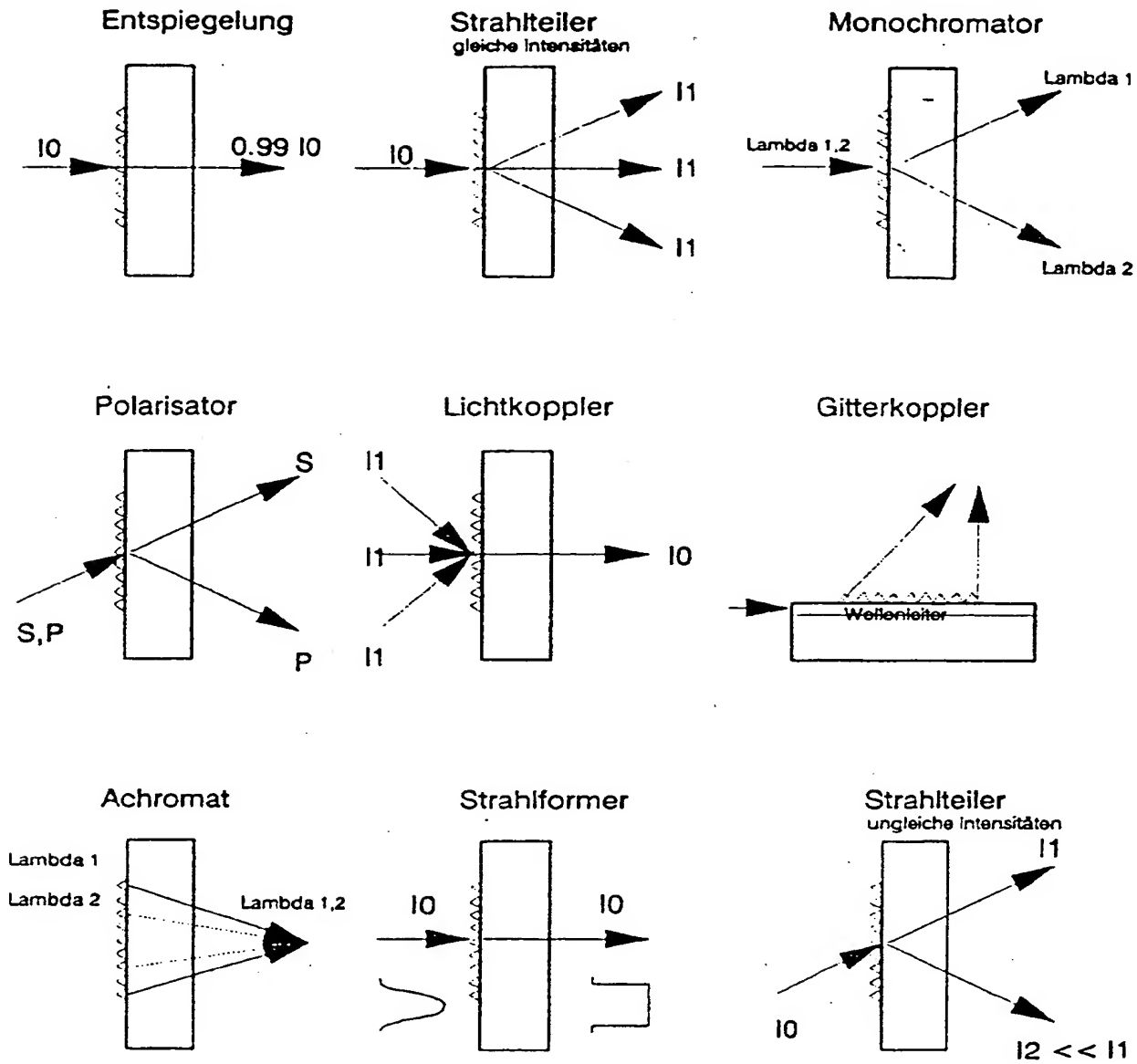
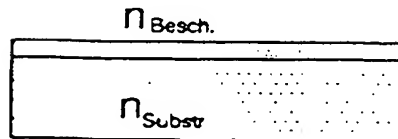


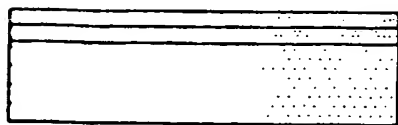
Fig. 1



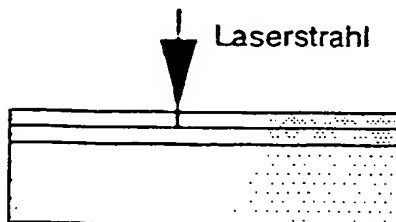
Berechnung der Hologrammstruktur



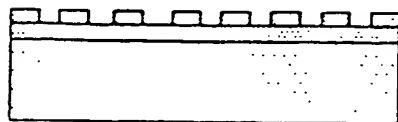
SOL-GEL -
Beschichtung



Photoresist -
Beschichtung



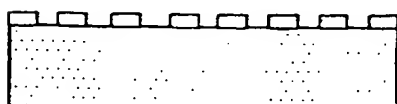
Laserstrahl -
Belichtung



Resist -
Entwicklung



Reaktives
Ionenätzen



Resist -
Entfernung

Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 10 4387

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 379 358 (SHARP KK) * Ansprüche 1-4; Beispiel 2 * ---	1-14, 17, 23-28	C03C15/00 C03C17/23 G02B5/18 G02B6/12
X	EP-A-0 507 491 (PILKINGTON GLASS LIMITED) * Spalte 6, Zeile 9 - Zeile 40 * ---	1	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 24, 14. Juni 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 239358q, Seite 364 ; * Zusammenfassung * & JP-A-5 043 276 (KUMAZAWA TOSHIHIRO) 23. Februar 1993 ---	1	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 26, 30. Dezember 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 285699n, Seite 365 ; * Zusammenfassung * & JP-A-30 187 941 (ASAHI DENKA KOGYO KK) 15. August 1991 ---	1	
A	US-A-4 343 890 (W. PHILLIPS ET AL.) * Zusammenfassung * ---	1-16	C03C G02B
D,A	US-A-4 765 714 (J.L. HORNER ET AL.) * Spalte 2, Zeile 35 - Spalte 3, Zeile 12 * ---	1	
A	NL-A-9 001 744 (H.G. KOOIJ) * Ansprüche 1,2 * -----	1-3,6,8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 3. Oktober 1994	Prüfer Reedijk, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 01.82 (PM/CD)